

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 L	9/02			
	9/08			

発明の数1 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-502155	(71) 出願人	999999999
(86) (22) 出願日	昭和62年(1987)3月23日		コモンウェルス サイエンス・アンド・インダストリアル リサーチ オーガナイゼーション
(65) 公表番号	特表昭63-503311		オーストラリア国 2601 オーストラリアン キャピタル テリトリー, キャンベル, ライムストーン アベニュー 14
(43) 公表日	昭和63年(1988)12月2日	(72) 発明者	ワウグ, アラン, ブルース
(86) 国際出願番号	PCT/AU 87/00080		オーストラリア国 2232 ニューサウスウェールズ, サザerland マートン ストリート 44
(87) 国際公開番号	WO 87/05621	(72) 発明者	ボウリング, ケイス, マクレギー
(87) 国際公開日	昭和62年(1987)9月24日		オーストラリア国 2074 ニューサウスウェールズ, ターモウラ, キャタルバ クレスセント 42
(31) 優先権主張番号	PH 5146	(74) 代理人	弁理士 浅村 皓 (外2名)
(32) 優先日	1986年3月21日		
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)		
		審査官	花田 吉秋

(54) 【発明の名称】 石炭の脱塩

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 石炭粒子のスラリーが、アルカリ溶液対石炭の重量基準の比少くとも1:1を有するように、5～30重量%のアルカリ含有率を有するアルカリ水溶液によって、少くとも50重量%が最大寸法少くとも0.5mmを有するのが望ましい石炭粒子のスラリーを形成し；

(b) そのスラリーを自生的な熱水圧力下で実質的に2～20分間にわたって150°～300°Cの温度に維持し、かつそのスラリーを100°Cより低い温度まで急速に冷却し；

(c) そのスラリーをアルカリ化石炭と廃アルカリ浸出溶液とに分離し；

(d) アルカリ浸出溶液から無機物を沈殿するためにカルシウムまたはマグネシウムの酸化物または水酸化物

2

を添加することによりアルカリ浸出溶液を上記工程

(a) で再使用するために再生し；

(e) 硫酸または亜硫酸の水溶液での処理によりアルカリ化石炭を酸性化して、0.5～1.5のpHおよび10,000～100,000 μ s の電導率をもつスラリーを生成し；

(f) スラリーを酸性化石炭と廃酸性浸出溶液とに分離し；かつ

(g) 酸性化石炭を洗浄する

工程を包含する脱塩石炭の製造方法。

10 【請求項2】 石炭とアルカリ水溶液とのスラリーが石炭とアルカリ溶液との重量比2:1から10:1である請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項3】 アルカリ/石炭スラリーを5～10分間にわたって170～230°Cの温度に維持する請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

【請求項4】アルカリ／石炭スラリーを170～230℃の温度に維持する請求の範囲第1項から第3項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】アルカリを水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびこれらの混合物からなる群から選択する請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】アルカリ／石炭スラリーを向流反応器内で生成する請求の範囲第1項から第5項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】アルカリ溶液が5～10重量%のアルカリ含有率を有する請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】工程(b)においてアルカリ石炭スラリーを170～230℃の温度に加熱しかつこの温度に維持するのに先立って120～150℃の温度に保つ請求の範囲第1項から第7項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】ソーダライトおよびアルカリ溶液と石炭とその他の反応生成物の離ればなれの粒子を除去するために、工程(c)と(e)との間に物理的分離工程を実施する請求の範囲第1項から第8項のいずれか1項の方法。

【請求項10】所望のpHおよび電導率を得るのに十分な酸を含有する酸溶液中にアルカリ化石炭を導入することにより酸性化する請求の範囲第1項から第9項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】酸性化石炭を有機酸の溶液で洗浄しかつ引続いて脱イオン水で洗浄する請求の範囲第1項から第10項のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は脱塩石炭の製造方法およびこの方法により製造する脱塩(demineralized)石炭に関する。

背景技術

燃料およびその他の工業的使用のための脱塩したまたは低灰分の石炭を製造するためのいくつかの方法が文献中に記載されているが、いずれも継続して商業的に使用されてはいない。超清浄な石炭およびその誘導体を製造するための化学的清浄化方法を首尾良く採用するのを促進するためには、基礎となる科学を一層よく理解して改良した処理方法が必要である。

物理的に清浄化した黒炭濃厚物から灰分一生成無機物質を除去するための方法が1940年代にドイツにおいて開発されたが、この方法はアルカリ水溶液によるペースト状物として石炭を加熱し、引続いて固体と液体とを分離し、酸洗浄しかつ水洗することを含む。この方法に関する報告(1,2)は、実用的な化学的脱塩方法に関して本発明者が知っている最初の記述であり、ここに述べる改良はこれと関係がある。このドイツの方法によると、灰分収率0.8%の物理的に清浄化した石炭供給物から灰分収率0.28%の脱塩石炭を製造できることが示された。

石炭-アルカリペースト状供給物を40～50℃で30分間攪拌し、次いで熱交換器を経由して連続的に操作可能なガス加熱管型反応器にポンプ送入し、そこで100～200気圧(10～20MPa)の圧力下でペースト状物を20分間温度250℃に曝露した。次に流入する供給物に伝熱するために、反応混合物を上記の熱交換器に送入し、次いで水冷熱交換器内でさらに冷却した。

冷却したペースト状物を軟水で稀釈し、次いでアルカリ性溶液とアルカリ化した石炭とを分離しかつ回収した。後者を5%の塩酸中に分散し、次いで酸性化した石炭と廃酸とを回収するために遠心分離しかつ水中に再分散した。このスラリーから石炭を濾過し、別な水中に再び分散しかつ生成する低灰分石炭を湿潤固体製品として回収するように遠心分離した。

ほとんどが、ドイツで用いる石炭より著しく高い出発時の灰分をもつ他の石炭供給物から低灰分石炭を製造するために、アメリカの(3,4)およびインドの(5～7)研究者は、処理の詳細については変更があるものの、概括的にみて類似した化学的方法を用いた。他のアメリカのグループ(Battelleの)は下記に関する利点を主張している：

(a) 周期律表の第IA族の少くとも一つの元素および第IIA族の少くとも一つの元素からの陽イオンを含有する混合アルカリ浸出剤(8,9)。

(b) 好ましからざる成分おそくはソーダライトまたは類似の化合物の生成を最少化するために、反応温度においてまた100℃より低い温度まで急速に冷却した後、廃アルカリ浸出剤からアルカリ化石炭を濾過または遠心分離すること(9,10)および

(c) アルカリ中に溶解した異なつたpHにおいて無機物質から再沈澱することのできる低品位の石炭に対してプロセスを適用し、従つて分離および選択的回収を可能とすること(11)。

他の研究者は異つたアルカリの相対的利点を含めて、硫黄および無機物のアルカリ抽出についての科学的な局面を研究している(12～14)。アメリカの研究のほとんどは、金属元素よりむしろ硫黄の除去に向けられており、酸処理工程はしばしば省略される。しかしあるアメリカのグループ(Alcoaの)は0.1%より低い灰分収率まで石炭を化学的に清浄化しており、同時にまた鉄、硅素、アルミニウム、チタン、ナトリウムおよびカルシウムの大巾な低減およびこれらの最終的な低濃度を達成している。その目的とするところは、アルミニウム工業のための電極炭素へと転化するのに好適な非常に純粋な石炭の製造である。これは加圧下で高温の(300℃までの)アルカリ水溶液で粉状炭を浸出し、引続いて70～95℃において硫酸水溶液および硝酸水溶液で浸出することにより達成された(15,16)。

本発明者の研究は、北米炭に比べて通常より少量の硫黄を含むがしばしばより多量の灰分生成無機物質を含むオ

ーストラリア炭について実施したものである。工業的に実際に適用するには、ドイツで用いる石炭濃厚物よりも多い無機物質を含有する石炭供給物を取りあげ、かつ似た純度の製品を得るように化学的手段によつてより高い割合の無機物質を除去することが通常必要であろう。

ドイツの人々と同様に本発明者は、第IIA族陽イオンの酸化物または水酸化物と混合してない水酸化ナトリウム溶液は満足なアルカリ浸出剤であるということを見出しているが、本発明者は異なつたアルカリ濃度、石炭/液体比および浸出条件を推奨した。本発明者はBattelleの主張する(8,9)アルカリ浸出工程で用いる温度および圧力において廃アルカリ浸出剤からアルカリ化石炭を大規模に分離する際に実際的な困難のあることを予想するが、Battelleの主張するところではあるが(9,10)、ドイツではすでに実施されている(1,2)ごとく、固体および液体成分の分離に先立つて急速冷却を行うことの利点は認める。本発明者は他の手順と組合せて浸出、冷却および分離工程を実施する特定的方法を推奨する。

従来からの研究者は、供給物として清浄な石炭濃厚物を用いる場合は別として、非常に低い灰分水準を達成する際に困難に遭遇している。化学的および物理的要因を一層詳細に研究した上で、本発明者は、脱塩製品中に残存する残留無機物質を最少化するために、特に酸性化および洗浄手続を包含する特定のな方法および処理条件を推奨する。本発明者はまた、その予想に反したドイツにおける方法とは異なつて、典型的な粉状化燃料たる微粉炭と大体同じ程度までまた大体同じ割合で、粗い(5~10mm)バッチ(batch)が本方法によつて脱塩されるであろうこともまた見出している。

本発明に関する開示

本発明は、

(a) 石炭粒子のスラリーが、アルカリ溶液対石炭の重量基準の比少くとも1:1を有するように、5~30重量%のアルカリ含有率を有するアルカリ水溶液によつて、少くとも50重量%が最大寸法少くとも0.5mmを有するのが望ましい石炭粒子のスラリーを形成し；

(b) 実質的な自生的な熱水圧力(autogeneous hydrothermal pressure)下で実質的に2~20分間にわたつてスラリーを150°~300°C望ましくは170°~230°Cに維持し、かつスラリーを100°Cより低い温度まで急速に冷却し；

(c) スラリーをアルカリ化石炭と廃アルカリ浸出溶液とに分離し；

(d) アルカリ浸出溶液から無機物を沈澱するためにカルシウムまたはマグネシウムの酸化物または水酸化物を添加することによりアルカリ浸出溶液を上記工程

(a)で再使用するために再生し；

(e) 硫酸または亜硫酸の水溶液での処理によりアルカリ化石炭を酸性化して、0.5~1.5のpHおよび10,000~100,000μs(マイクロシーメンス)の電導率をもつス

ラリーを生成し；

(f) スラリーを酸性化石炭と廃酸性浸出溶液とに分離し；

かつ

(g) 酸性化石炭を洗浄する

工程を包含する脱金属石炭の製造方法からなる。

黒炭を非常に低い灰分水準まで効率的に脱塩するために推奨される改良方法は、いくつかの状況に対して、また関与する石炭に対して好適な本発明の範囲のうちで変わるであろう。この改良方法の適用はオーストラリア炭に限定されることなく、似た特徴、特性および組成をもつ何らかの他の石炭に適用されるであろう。

本発明の方法を実施する際に、以下に論ずる望ましい反応条件を用いる。

(1) 無機物質の溶解を最大化し、有機物質に対する侵攻を最少化し、かつ石炭上のまたはその細孔構造内の不溶性アルミノ硅酸ナトリウムの生成を最少化するためにアルカリ浸出段階の条件を最適に選択すること。この条件は下記によつて最もよく与えられる。

(a) アルカリと無機物との接触を容易にしかつ可溶性の反応生成物を除去するとともにこれを溶液中に保つために十分な量の水でのスラリーまたはペースト状物を用いること。攪拌および移送の実際的な便宜のために、ドイツの実施方法の液体：固体比0.4:1とは異なつて、最低の液体：固体比1:1が推奨され、望ましい比は2:1から10:1の範囲にあり、多量の無機物を除去すべき場合より高い比が好ましい。浸出剤は除去すべき無機物の溶解に化学量論的に必要な量より少くとも僅かに過剰なアルカリを含むのが望ましく、アルカリ濃度は実用的には5~30%、望ましくは5~20%そして最も望ましくは5~10%の範囲の低い値に保つべきである。

(b) 不必要に高い温度をさけること。150~300°Cの温度の使用は可能であるが、ごく普通の無機質、特に粘土および石英を溶解するためには通常170~230°Cの温度で十分である。この温度範囲で有機物質の熱分解は起らずまた中品位から商品位の石英について例えばフェノール酸およびカルボン酸基において有機物質に対する化学的侵攻は最低である。しかしながら、低品位炭についてはかなりの溶解が起る。従つて低品位炭は本方法による脱金属には不向きである。

(c) 不必要に長くまた制御の劣つた加熱を避けること。選択した操作温度での5~10分という短かい滞留時間が望ましく、加熱および冷却時間は最短にする。この過程は連続式反応器または回分式オートクレーブのいずれにおいても一層容易に実現できる。長い滞留時間ならびにゆつくりした加熱および冷却時間は、関与する好ましくない副反応が有機物質に侵攻するのを助け、アルミノ硅酸塩の生成が促進される。しかし、1時間またはそれ以上までの滞留時間が排除されとは限らず、低いアルカリ浸出温度を選択する場合は適当であろう。

(d) 微細に粉碎した石炭あるいは粉末化石炭の代りに然るべき粗さの石炭粒子を用いること。粗い粒子のスラリーは微細な粒子のスラリーよりも処理しかつ脱水するのが容易である。水性の反応剤は粗い粒子も微細な粒子も等しく十分に浸透し、また脱塩は粒子寸法によつてはほとんど変化しないことが実験的に示されている。

(2) アルカリ浸出方法を実施するための手続きおよび装置は次のようないくつかの形をとることができる：

(a) 加熱時間に際しての好ましからざる反応の生起を最低にするための好ましい手順は、比較的濃厚化したアルカリ溶液と石炭の水性スラリーとを別々に所望の反応温度まで加熱し、次いでこれらの間の反応時間が所望の時間にわたつて経過するのに先立つてこれらを迅速かつ完全混合することからなる。このタイプの小型の連続式反応器での本発明者の経験によると、無機物に対する侵攻は十分であるが、ソーダライトの生成は最少化する。本発明の望ましい他の一態様においては、予め加熱したアルカリ溶液を無水の粒子状石炭上に注入する。

(b) 好適な浸出反応器には、管式並流反応器、回分式に操作するまたは単段または多段配置の連続的流入および流出のある攪拌式オートクレーブを含めての機材が含まれるであろう。

(3) 石英および粘土の比較的急速な溶解が起つた後、溶液からのアルミの硅酸塩（ソーダライト）の比較的緩慢な生成および沈積が起り始める。アルカリ化石炭および廃浸出剤は、浸出した石炭のソーダライトによる汚染を最少にするために、反応器から流出の後急速に分離するのが望ましい。標準的な方法に対する別な改良方法は以下のようにして可能である：

(a) 可溶性の硅酸塩およびアルミン酸塩イオンをそれらの不溶性のカルシウム塩として沈澱する一方、可溶性の水酸化ナトリウムを同時に生成し、それによつてアルカリ浸出剤を再循環するように再生するために、廃浸出剤を十分な酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと混合する。この手順によると、次の処理工程において必要な酸の量が最少化し、従つて石炭の脱塩の費用が低下する。酸化または水酸化カルシウムの代りに対応するマグネシウム塩を用いてよく、あるいはドロマイトから誘導するカルシウムおよびマグネシウムの混合酸化物または水酸化物を用いてよい。

(b) 濾過または他の方法によるソーダライトの回収によつて価値の高い副生物が与えられる一方、石炭の脱塩を完全にするのに必要な酸の量が減少する。選択的篩い分け重い媒体による浮遊-沈降法またはフロス浮選法のような物理的方法によりアルカリ化石炭からソーダライトを分離することができる。

(4) アルカリ化石炭を鉱酸で酸性化する時、存在するソーダライトは溶解してナトリウムおよびアルミニウム塩と硅酸とを生成する。典型的には、酸性浸出剤から除去の後、脱塩した石炭は未だ0.2~1.0%の灰分収率を

示し、また灰分中の主な無機成分は通常シリカである。このシリカのいくらかは未溶解の石英または硅土質の植物性物質（siliceous plant material）よりむしろ可溶性の硅酸塩および硅酸に由来する。従つてこのプロセスに対する改良は製品中への硅酸塩の留保または製品中でのシリカゲルの生成を防止するのを目的とする。この目的は以下の手順を個別的にまたは組合せて用いることによつて達成する：

(a) アルカリ化石炭をできるだけ急速にpH約1まで酸性化する。その結果石炭は、ともにシリカおよびアルミナゲルの生成に有利なほぼ中性の（pH7）または強酸性の（ $\text{pH} < 1$ ）反応の硅酸塩溶液と極めて一時的にしか接触しない。得られる混合物をpHにできるだけ近く保つのを確実とするのに十分な濃度の酸性溶液にアルカリ化石炭を加え、しかもこの酸性の環境が各粒子の多孔質構造にゆきわたるように迅速かつ完全な攪拌を行うのが望ましい。この原理を用いて酸性化は回分的にまたは連続的に行うことができる。

(b) アルカリ化石炭を酸性化したら、これを廃浸出剤から実用的にできるだけ迅速に分離し、かつ望ましくは向流技術を用いて十分に洗浄する。

(c) シリカゲルの生成および石炭粒子の細孔構造内へのシリカによる他の物質の取込みを一層妨げるために、酸浸出を行うことからくる溶解無機物の比較的濃厚な溶液を除去するために、酸性化石炭をpH約1の新規な酸溶液でまず洗浄するのがよい。この目的のために、所望ならば、酢酸のように十分に高い解離定数をもつ有機酸を用いて、石炭の表面または内部に残存する無機陰イオンの濃度を最少化することができる。アンモニウム塩の溶液はまた残留する無機物を洗浄除去するのにも役立つ。最終的な洗浄は、実績のある方法によつて使用の前に脱イオンされてよい水によつて行う。

図面の簡単な説明

単なる例として以下に示すのは、本発明の望ましい態様であり、

第1図は本発明に従う方法の工程を示す流れ図であり；また

第2図は本発明を実施する最良の態様を模擬する実験室的装置の略図的表示である。

40 本発明の実施のための最良の態様

例1

灰分収率8.5%（粒子寸法-200 μm ）のLiddell Foybrook炭の試料1kgを水2.5ℓでスラリー化しかつ保持タンク10内で攪拌した。NaOH20重量/重量%の第2の溶液を第2のタンク11内にいれた。石炭スラリーと苛性溶液とともにそれぞれ計量ポンプ12および13により3.5および25リットル/時にてポンプ送入しかつそれぞれ浸漬式電気ヒーター14および15により200℃まで加熱した。二つの溶液を500ml入りのステンレス鋼圧力槽16内で混合しかつスラリーの槽内の滞留時間5分間にわたつて溶液を20

0°Cまで加熱した。アルカリ石炭スラリーを室温まで急速に冷却しかつ圧力放出弁18から流出させた後、容器15中に収集する。

スラリーをブフナー漏斗上で濾過しかつ過剰のアルカリを除去するために水洗した。洗浄した石炭の少量の試料を乾燥しかつ標準的技術により灰分水準を量定した。主としてソーダライトからなる灰分の収率は7.3%であつた。

濾液は淡く着色しており、またその20mlの部分を変性化した後、沈澱を集めた。その石炭含有率は0.05%より少なかった。

ブフナー漏斗からの残存するフィルターケーキを0.1Mの硫酸で処理しかつ電導率の値を50,000 μ sとするように十分な水によりpHに保った。混合物を45分間攪拌し、次いで濾過しかつ濾液が10 μ sより低い電導率をもつまで蒸留水で洗浄した。次に石炭の試料を乾燥しかつ灰分の収率を量定した。脱塩したLidell炭は灰分収率0.5%を有した。

最初の濾過からのアルカリ液を石灰Ca(OH)₂100gで処理しかつ2時間攪拌し、次いで濾過した。まだ僅かに着色した液を珪素含有率について分析したそれが200ppmより低い場合、引続いての浸出の研究に用いた。

例2

灰分収率8.5% (粒子寸法-200 μ m) のLidell Foybrook炭の試料100gを15%のソーダ溶液300mlでスラリー化した。オートクレーブを35分間にわたつて200°Cまで加熱し、次いで11/2時間にわたつて80°Cまで冷却し次いでスラリーをオートクレーブから取出した。ブフナー濾過器内でスラリーを濾過した後、濾液は溶解したフミン酸のため暗色を呈した。液の一部20mlを酸性化しかつ沈澱した有機物を収集するために濾過することによりフミン酸の量を量定した。沈澱を秤量した後、溶解した石炭の百分率を算出すると1%であつた。主として珪酸ナトリウムと過剰の苛性を含むこの濾液を石灰Ca(OH)₂で処理しかつ2時間にわたつて攪拌した。溶液中の珪素の濃度が、最初の濃度2000ppmから200ppmより低くまで低下した時、石灰で処理スラリーを濾過しかつ再生した苛性溶液(黒液)を浸出の研究をさらに行うために再使用した。過剰の苛性を除去するために洗浄した後、アルカリ化フィルターケーキの形の石炭を200~250mlの水でスラリー化しかつ硫酸でpHまで酸性化した。この溶液の電導度の測定値は25,000 μ sであつた。45分の後、このスラリーを濾過しかつ電導率が10 μ sより低くなるまで蒸留水で洗浄した。この脱塩したLidell炭の灰分含有率は0.60%であつた。

例3

3~0.5mmが50%で0.5mm以下が50%と、粒子寸法の分布が3mm以下である石炭供給物を用いて例2を反復した。アルカリ溶液の分離後の石炭のフィルターケーキを例2

におけるように処理した。

上記の方法におけるように調製したアルカリ化した粗い石炭5kgは灰分収率11.3% (ほとんどソーダライト) であることが判つた。ディーゼル油(0.1%) およびメチルイソブチルカルビノール(0.01%) フロス化剤(frothing agent) および過剰な攪乱を与えることなく良好なフロスを与えるのに十分な空気流を用いる、通常の実験室規模の試験装置内でのこの石炭のフロス遊離選鉱。灰分収率は灰分11.3%から6.3%に低下した。

類似の一組の実験を行ないある量の粗アルカリ化石炭を収集しかつ数キログラムの粗アルカリ化石炭を24kg/時の水によつて石炭12kg/時の割合で向流洗浄装置内で洗浄した。この条件下で微細な流下物質を廃水中に収集した。廃水はソーダライト73%である灰分収率によつて示されるごとくソーダライトに富んだ。

これらの二つの工程は、それらによつてソーダライトに富む濃厚物が回収されまた引続いての石炭の酸性化に必要な酸の量が低下するので重要である。

本方法の詳細および本発明によつて必須的な各プロセスパラメータの重要性は広汎な実験室的研究および小型装置での研究による以下の諸例を参照することにより一層良く理解されよう。

例4

実験によると、十分な苛性ソーダが存在するかぎり、苛性石炭ペースト状物は、石炭から無機物質を除去するのに稀釈した溶液と同程度に有効であることが示された。物質、望ましくは30%スラリーを十分に攪拌し、輸送しかつ移送するのに十分な水を用いるべきである。実用的には、スラリーの最大濃度は50%であることが見出されている。

下記の条件下で200°Cで処理したVaux薄層炭(seamcoal)からの灰分除去率を下記に示す。

	200°Cでの 滞留時間	スラ ー濃度	無機物除 去百分率
Vaux微粉炭(浮游分の 灰分含有率2.4%)	2分	70	48
		35	46
Vaux微粉炭(沈降分の 灰分含有率14.2%)	2分	70	83
		35	84
Vaux粗粒炭(浮游分の 灰分含有率2.4%)	30分	70	58
		35	54
Vaux粗粒炭(沈降分の 灰分含有率14.2%)	30分	70	88
		35	85

例5

200°C、スラリー濃度29%において種々のアルカリ濃度にて処理した灰分収率9.3のLidell薄層石炭は下記の無機物除去百分率を与えた。

NaOH: 灰分モル比(灰分がすべてSiO ₂ であると仮定)	スラリー濃度(固体装荷百分率)	無機物除去百分率
1:1(5%)	29	50
2.5:1(5%)	29	81
8:1(5%)	29	87

この結果は、顕著な無機物除去を達成するためには、苛性ソーダ濃度は化学量論的な濃度より高かるべきである。

例6

Coal Cliff炭の試料をある温度範囲にわたってアルカリで処理し、引続いて酸で処理した。灰分水準を測定すると以下のごとくであった：

石炭:coal cliff (無水基準の灰分20%)

粒子寸法: -2mm

NaOH:15%

温度	灰分、百分率(無水基準)
150	4.6
220	2.2
260	2.3
300	2.5

種々の温度での50%スラリー中のPiercefield炭からの無機物除去百分率は次に示す通りである：

Piercefield浮遊分

温度	無機物除去百分率
170	36
200	64
250	83

Piercefield排除分(rejects)

温度	無機物除去百分率
170	63
200	83
250	90

例7

広範囲の石炭について実施した実験により、溶解する有機物質の量はかなりの程度品位にともなうて変化した温度とともに増大することが示された。

石炭の名称 (無水基準灰分百分率)	種々のアルカリ浸出温度で 溶解した石炭の百分率			
	150°	220°	260°	300°
Dawson	8.3	Nil	Nil	Nil
Coal Cliff	20.0	Nil	Nil	Nil
Bowen	15.6	0.005	0.18	0.67
Huntley Wongawilli	23.8	Nil	Nil	Nil
Great Northern Newvale	22.0	—	0.47	1.68
Cook	10.0	Nil	Nil	—

石炭の名称 (無水基準灰分百分率)	種々のアルカリ浸出温度で 溶解した石炭の百分率			
	150°	220°	260°	300°
Ulan	17.6	Nil	0.30	0.50
Liddell	8.7	Nil	0.11	0.72
Blair Athol	8.2	0.07	1.07	—
Collie	4.6	0.75	—	—
Wandoan	8.2	2.10	—	—
Leigh Creek	13.6	3.97	—	—
Esperance	25.8	8.63	—	—

Nil: 溶液に色が検出されるが、正確な量定を行うにあまりにも少量すぎる。

—: 実験を行おうとしなかった。

例8

急速な加熱および冷却の利点は、石炭に対する侵攻がより少なく(すなわち、溶解石炭の量によつて測定されるように)また生成するソーダライトの量がより少ないということである。Liddell薄層炭を200°Cまでゆつくりと加熱しかつ2時間にわたつてゆつくりと冷却した。溶解有機物およびアルカリ化石炭の灰分含有率を急速加熱および冷却によつて処理した同じ石炭についての結果と比較した。この結果は後者の方法について顕著な改良のあることを示す。

Liddell薄層炭(無水基準で5.6%)、粒子寸法-200

μm

緩慢な加熱および冷却(2時間)		急速な加熱および冷却(10分間)	
溶解有機物	アルカリ灰分(ソーダライト)	溶解有機物	アルカリ灰分(ソーダライト)
1.30%	7.0	Nil*	4.2

Ulan炭(無水基準で17.6%)、粒子寸法-200 μm

緩慢な加熱および冷却(2時間)		急速な加熱および冷却(10分間)	
溶解有機物	アルカリ灰分(ソーダライト)	溶解有機物	アルカリ灰分(ソーダライト)
0.86%	11.6	Nil*	5.0

Nil: あまり少量なので濾紙上に収集不可能(しかし液に僅かな着色あり)。

例9

-2mmまで洗浄したUlan炭(無水基準で17.6%)を典型的な回分試験においてアルカリを用いてピーク温度220°Cにて脱塩し、引続いて酸性化および洗浄を行つた。生成物を寸法の近接した区分(fraction)に分離し、かつ各区分について無機物除去率を灰分収率から算出した。各区分についての実質的に同一な無機物を示す以下のデータを得た。最大のおよび最小の寸法区分について僅かな差が出たが、これは最大寸法の区分は不十分に溶解した石英粒子をいくらか含有した最小寸法の区分はバイ

ライトの転化から誘導される微細なヘマタイトの濃縮によつて生成する鉄を高い割合で含むからである。

粉子寸法区分	無機物除去百分率
+1.4mm	93.8 大きな石英粒子
-1.4mm+500 μ m	96.3
-500 μ m+425 μ m	97.7
-425 μ m+300 μ m	97.1
-300 μ m+250 μ m	97.1
-250 μ m+150 μ m	97.3
-150 μ m+75 μ m	96.3
-75 μ m	94.4 高濃度の鉄

例10

石炭:Lidde11 (無水基準で8.6%)、粒子寸法:-200 μ m

	液の分析		固体の分析
	石灰の前	石灰の後	石灰フィルターケーキ
	mg/l		%
Si	2300	125	1.3
Al	105	50	0.09
Fe	9.2	0.08	0.08
Ti	8.0	0.11	0.01
Ca	290	11.3	45.9(過剰の石灰)
Mg	0.15	0.47	0.47
Na	72.8g/l	79.7g/l	0.004
K	165	290	0.004

例11

黒液を再生する際の石炭反応率。Vaux薄層炭 350gと16% NaOH1 ℓ とを230°Cでオートクレーブ処理し、液を濾過しかつ石灰100gを添加。

時間	Si mg/l	Al mg/l	Na g/l	K mg/l
0	2970	19.0	47.5	157
15分	560	4.5	46.3	190
30分	330	3.9	46.3	186
1時間	195	4.5	46.3	172
2時間	120	4.9	45.7	180
4時間	85	5.2	46.3	186
6時間	60	5.7	47.0	186
24時間	55	6.0	47.0	172

例12

ソーダライト濃厚物は通常の向流洗浄装置からの微細な下降流留分中に収集することができる。

石炭:Lidde11 (無水基準で8.6%)、粒子寸法:-2mmであつて-1.4mm+300 μ mが95%

微粉のソーダライト含有率:-100 μ mが無水基準で80.5%

例13

アルカリ化石炭上のその量のソーダライトは以下に示すように、通常のフロク、浮遊選鉱技術によつて除去することができる。

石炭:Ulan (無水基準で12.6%)、粒子寸法-2mm。アルカリ化石炭の灰分収率(ソーダライト濃度)=10.36% (無水基準)。フロス浮選の後の処理した石炭の浮遊分の配分収率=5.29% (無水基準)。分離したソーダライトは浮選沈降分(sinks fraction)中に現われる。

10 例14

珪酸の酸性化した試料は放置に老化すると、実質的にすべてゲルを生成する。ゲルの生成に長時間かかる場合の最も好ましい条件を以下に述べる:

溶液をpH約1に保ち、対応する電導率が10,000ないし50,000 μ sであるならば、ゲルの生成を避けることができる。より多くの酸または溶解ソーダライト塩を添加することにより、溶解した塩の濃度が電導率を200,000以上に増加するならば、約1日にわたつて透明なゲルが生成する。50,000~200,000 μ sの場合、透明なゲルが1週間以内にわたつて生成する。

20

酸の強度がpH0.1あるいはそれより低くまたソーダライトの量が多い場合、半透明のゲルが直ちに生成する。また、pHが中性に近い場合、いくつかの沈澱を含む乳状のゲルが生成しかつ液相が生成する。

石炭試料中でのゲルの生成を防止するための最適な条件を得るための一般的方式は以下の通りである。石炭が6~9%のソーダライトを含み、石炭の重量の2倍の量の水と混合しかつpHを1に近く保つならば、ソーダライトを溶解しかつ酸性化石炭を洗浄するのに必要な時間内でゲル生成は起らない。ソーダライト濃度が2倍であるか水の量が1/2であるならば、1日でゲルの生成が起るであろう。(理想的な条件はpH=1および電導率50,000 μ sである)。

参考文献

1. Crawford, A., 1946年。「ジク(jig)洗浄、フロス-浮選および苛性ソーダでの抽出の組合わせによる石炭の脱灰」、Brit.Intell.Object.Subcomm.最終報告書第522号、項目番号、第30。
2. Crawford, A., 1951年。「ドイツにおける超洗浄石炭の製造」Trans Inst.Min.ENg.111巻204ページ。
3. Reggel, L., Raymond, R., Wender, I. および Blaustein, B.D., (1972年)。「穏和な化学処理による灰分非含有、バイライト-非含有石炭の製造」。Amer.Chem.Soc., Div. Fuel Chem., 前刷集、17巻、44ページ。
4. Reggel, L., Raymond, R. および Blaustein, B.D., (米国内務省所属)。(1973年)。「バイライトを含む無機物質の石炭からの除去」。米国特許第3,993,455号、11月23日。
5. インド中央燃料研究所(1980年)。インド特許出願第774/De1/1980号。(出願の結果は不明)。

6. Mazumdar, B.K. (1983年)。「石炭の脱塩—展望」Chem. Engng World 18巻6号、100~106ページ。
7. Swamy, Y.V., Chandra, D. および Chakrabarty, J.N., (1984年)。「水酸化ナトリウム浸出によるインド産石炭からの硫黄の除去」。J. Inst. Energy 57巻、438~443ページ。
8. Stambaugh, E.P. および Sachs, G.F. (Battelle Memorial Inst. 所属) (1975年)。「硫黄および灰分の除去」。米国特許第4,055,400号。4月7日。
9. Stambaugh, E.P. および Chauhan, S.P. (Battelle Memorial Inst. 所属) (1975年)。「固体燃料の処理」。オーストラリア特許第500,736号。(3月31日)。
10. Stambaugh, E.P. および Chauhan, S.P. (Battelle Memorial Inst.) (1976年)。「燃料の分離方法」。米国特許第4,095,955号(5月5日)。
11. Stambaugh, E.P. (Battelle Memorial Inst. 所属) (1977年)。「炭素質物質の処理」米国特許第4,121,910号(7月18日)。
12. Wheelock, T.D., (1981年)。「アルカリ性溶液中での石炭のオキシ脱硫」。Chem. Eng. Commun. 12巻137~159ページ。
13. Wheelock, T.D. および Markuszewski, R., (1984年)。「石炭の科学および技術ならびに石炭の利用」第3章の石炭の調製および清浄化(編集者: Cooper, B.R. および Ellington, W.A.)。Plenum Press社、NYおよびLondon, 101~105ページ。

14. Fan, C.W., Markuszewski, R. および Wheelock, T.D., (1985年)。「石炭の無機物に対するアルカリ浸出条件の影響」第3回石炭科学国際会議論文集、Sydney, 10月28~31日。
15. Yang, R.T., (米国のAlcoa 所属) (1979年)。「高純度石炭」。米国特許第4,134,737号(1月16日)。
16. Yang, R.T., Das, S.L. および Tsai, M.C. (1985年)。「水酸化ナトリウムおよび酸溶液を用いる石炭の脱塩」。Fuel, 64巻、735~742ページ。
17. Waugh, A.B. および Bowling, K.McG. (1984年)。「水性化学浸出による瀝青炭からの無機物の除去」。Fuel Process. Technol. 9巻217~233ページ。
18. Waugh, A.B. および Bowling, K.McG. (1984年)。「清浄な石炭の製造」。オーストラリア石炭科学会議論文集。Victoria州 Churchill, 12月3~5日、175~181ページ。
19. Bowling, K.McG. および Waugh, A.B. (1985年)。「脱塩—固体燃料の使用に関する古くからの問題に対する新たな接近法」。Aust. Inst. Energy, Natl. Conf. 論文州、Melbourne, 1985年8月27~29日。347~358ページ。

【第1図】



